

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 03 November 2000 (03.11.00)	
International application No. PCT/EP00/02452	Applicant's or agent's file reference Le A 33 620
International filing date (day/month/year) 20 March 2000 (20.03.00)	Priority date (day/month/year) 01 April 1999 (01.04.99)
Applicant SCHOLL, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

05 October 2000 (05.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:2. The election ☒ was☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Zakaria EL KHODARY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

Translation
09/937998

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10

Applicant's or agent's file reference Le A 33 620	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/02452	International filing date (day/month/year) 20 March 2000 (20.03.00)	Priority date (day/month/year) 01 April 1999 (01.04.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08K 5/37		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>	
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>	

Date of submission of the demand 05 October 2000 (05.10.00)	Date of completion of this report 13 March 2001 (13.03.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/02452

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-20, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-5, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-5	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-5	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

(1) EP-A-0 464 478

1. Document (1) describes a method for producing hydroxylated rubber, according to which the rubber is reacted with a mercaptan of the formula $\text{HS-CH}_2\text{-CH(OH)-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$, where n is a whole number between 3 and 19.

The method known from (1) therefore contains all the features of valid Claim 1 apart from that according to which the hydrocarbon chain in (1) is one carbon atom longer than the hydrocarbon chain of Claim 1. This difference is straightforward to a person skilled in the art and does not appear to solve a technical problem.

The subject matter of Claim 1 therefore does not involve an inventive step within the meaning of PCT Article 33(3).

2. Claims 2 to 5 likewise fail to involve an inventive step.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 620-WO SCJ	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/02452	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/03/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 01/04/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08K5/37		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - ☒ Grundlage des Berichts
 - ☐ Priorität
 - ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 05/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 13.03.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Iraegui Retolaza, E Tel. Nr. +49 89 2399 8490 

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-20 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-5 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1-5
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-5
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

Zur Punkt V.

(1) EP-A-0,464,478

1. Dokument (1) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hydroxyliertem Kautschuk, umfassend die Umsetzung eines Kautschuks mit einem Mercaptam der Formel $\text{HS-CH}_2\text{-CH(OH)-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$, worin n eine ganze Zahl von 3 bis 19 ist.

Bei dem aus (1) bekannten Verfahren sind deshalb sämtliche Merkmale des geltenden Anspruchs 1 bekannt, außerdem daß die Kohlenwasserstoffkette in (1) Länger um ein Kohlstoffatom als die Kohlenwasserstoffkette des Anspruchs 1 ist. Dieser Unterschied liegt im Rahmen des Könnens jeder Fachmanns und erscheint kein technisches Problem zu lösen.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 kann daher gemäß Artikel 33(3) PCT nichtzugestanden werden.

2. Die Ansprüche 2 bis 5 wären auch mangels erfinderischer Tätigkeit nicht gewährbar.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AM DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 620	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 02452	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/03/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01/04/1999
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.



Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.



Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das



in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.



zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.



bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.



Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**



wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.



wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____



wie vom Anmelder vorgeschlagen



weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.



weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



keine der Abb.



11/11/11

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K5/37 C08J3/24 B60C1/00 C08L9/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08K C08J B60C C08L C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EP0-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 464 478 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 8. Januar 1992 (1992-01-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-5
A	EP 0 806 452 A (NIPPON ZEON CO) 12. November 1997 (1997-11-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 23 - Zeile 51 Seite 4, Zeile 10 - Zeile 24 Seite 5, Zeile 37 -Seite 6, Zeile 9 Seite 7, Zeile 15 - Zeile 24 ---	1-5
P,A	EP 0 974 616 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 26. Januar 2000 (2000-01-26) das ganze Dokument --- -/--	1-5

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juli 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E



11

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESCHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A .	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 08, 29. August 1997 (1997-08-29) & JP 09 111042 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE), 28. April 1997 (1997-04-28) Zusammenfassung -----	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

P 00/02452

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0464478 A	08-01-1992	US 5070150 A BR 9102717 A CA 2026709 A DE 69112144 D DE 69112144 T JP 2901380 B JP 4236201 A KR 178988 B MX 167233 B	03-12-1991 04-02-1992 03-01-1992 21-09-1995 04-04-1996 07-06-1999 25-08-1992 15-05-1999 10-03-1993
EP 0806452 A	12-11-1997	US 6057397 A WO 9623027 A	02-05-2000 01-08-1996
EP 0974616 A	26-01-2000	DE 19832458 A JP 2000044734 A	27-01-2000 15-02-2000
JP 09111042 A	28-04-1997	NONE	

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08K 5/37, C08J 3/24, B60C 1/00, C08L 9/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/59994 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Oktober 2000 (12.10.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02452 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. März 2000 (20.03.00) (30) Prioritätsdaten: 199 14 848.1 1. April 1999 (01.04.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOLL, Thomas [DE/DE]; Alte Wipperfürther Strasse 24 A, D-51469 Bergisch Gladbach (DE). TRIMBACH, Jürgen [DE/DE]; Wupperstrasse 73, D-50859 Köln (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: RUBBER COMPOSITIONS CONTAINING HYDROXYL GROUPS			
(54) Bezeichnung: HYDROXYLGRUPPENHALTIGE LÖSUNGSKAUTSCHUKE			
(57) Abstract <p>The invention relates to rubber compounds that contain rubbers polymerized in solution with a secondary hydroxyl group content of 0.1 to 5 wt.-% that are not more than 4 carbon atoms away from the respective side chain end. The invention also relates to mixtures thereof with fillers, optionally additional rubbers and rubber auxiliary agents and the vulcanized rubbers produced thereof. The inventive rubber compounds are useful for producing highly reinforced, abrasion-resistant molded bodies, especially for producing tires that are characterized by excellent non-skid properties on wet surfaces.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend in Lösung polymerisierte Kautschuke mit einem Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von 0,1 bis 5 Gew.-%, die nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt sind, sowie deren Mischungen mit Füllstoffen, gegebenenfalls weiteren Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln und daraus hergestellte Vulkanisate. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von hochverstärkten, abriebbeständigen Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen, die eine besonders hohe Nassrutschfestigkeit aufweisen.</p>			

LeA 33620

"855/2550" 0123456789

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

JC09 Rec'd PCT/PTO 27 SEP 2001

Hydroxylgruppenhaltige Lösungskautschuke

Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend in Lösung polymerisierte Kautschuke mit einem Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von 0,1 bis 5 Gew.-%, die nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt sind, sowie deren Mischungen mit Füllstoffen, gegebenenfalls weiteren Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln und daraus hergestellte Vulkanisate. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von hochverstärkten, abriebbeständigen Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen, die eine besonders hohe Nassrutschfestigkeit und geringen Rollwiderstand aufweisen.

Doppelbindungshaltige anionisch polymerisierte Lösungskautschuke, wie Lösungs-Polybutadien und Lösungs-Styrol/Butadien-Kautschuke besitzen gegenüber entsprechenden Emulsionskautschuken Vorteile bei der Herstellung rollwiderstandsarmer Reifenlaufflächen. Die Vorteile liegen u.a. in der Steuerbarkeit des Vinylgehalts und der damit verbundenen Glastemperatur und der Molekülverzweigung. Hieraus ergeben sich in der praktischen Anwendung besondere Vorteile in der Relation von Nassrutschfestigkeit und Rollwiderstand des Reifens. So beschreibt US-PS 5 227 425 die Herstellung von Reifenlaufflächen aus einem Lösungs-SBR-Kautschuk und Kieselsäure. Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften sind zahlreiche Methoden zur Endgruppen-Modifizierung entwickelt worden, wie z.B. in EP-A 334 042 beschrieben, mit Dimethylaminopropyl-acrylamid oder, wie in EP-A 447 066 beschrieben, mit Silylethern. Durch das hohe Molekulargewicht der Kautschuke ist der Gewichtsanteil der Endgruppe jedoch gering und kann daher die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschukmolekül nur wenig beeinflussen. Es war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung Lösungs-SBR-Kautschuke mit einem deutlich höheren Gehalt an wirkungsvollen Gruppen zur Füllstoffwechselwirkung herzustellen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Herstellung von Kautschukvulkanisaten mit einer günstigeren Nassrutschfestigkeit-/Rollwiderstands-Relation.

- 5 Hydroxylgruppenhaltige Lösungs-Polybutadien-Kautschuke werden auch in DE-OS 2 653 144 beschrieben. Diese Kautschuke eignen sich jedoch wegen ihrer zu geringen Festigkeit nicht als Hauptkomponente in Reifenlauf Flächen.

10 Ein Verfahren zur Hydroxylierung von Kautschuken beschreibt EP-A 464 478, wobei sich die hydroxylierten Kautschuke strukturell von denen der vorliegenden Erfindung unterscheiden. Insbesondere befinden sich die sekundären Hydroxylgruppen der EP-A 464 478 in einer ungünstigeren Position im Polymer und sind damit weit weniger effektiv als die Hydroxylgruppen der vorliegenden Erfindung, welche sich nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt befinden.
15

Hydroxylgruppenhaltige Emulsions- und Lösungskautschuke beschreibt auch EP-806 452 A1, wobei die hier beschriebenen Hydroxylgehalte für Lösungskautschuke verfahrensbedingt in einem deutlich niedrigeren Bereich (0,009 bis 0,061 %) liegen. Die vorliegende Patentanmeldung zeigt, dass diese Gehalte keinen signifikanten Einfluss auf die Nassrutschfestigkeit haben und dass es besonders auf die Stellung der Hydroxylgruppen ankommt.
20

Die älteren Anmeldungen DE-198 32 459.6 und DE-198 32 458.8 beschreiben hydroxylgruppenhaltige Lösungskautschuke. Sie beschreiben jedoch nicht sekundäre Hydroxylgruppen und auch nicht, dass sich die Hydroxylgruppen nicht mehr als 4 C-Atome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt befinden.
25

Es wurde jetzt gefunden, dass sich aus hydroxylgruppenhaltigen Lösungs-Vinylaromat/Diolefin-Kautschuken mit einem Gehalt an 0.1 bis 5 Gew.-% gebundenen sekundären Hydroxylgruppen, die sich nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen
30

Seitenkettenende entfernt befinden und einem 1.2-Vinylgehalt von 5 bis 60 Gew.-% Kautschukmischungen und Kautschukvulkanisate mit überraschend verbesserten dynamischen Dämpfungseigenschaften im Nassrutschfestigkeitsrelevanten Temperaturbereich (0 bis 20°C) und im Rollwiderstandsrelevanten Temperaturbereich (60 bis 80°C) und sowie verbessertem Abriebverhalten herstellen lassen. Weitere überraschende Vorteile wurden erhalten, wenn die Herstellung der Kautschukmischung nicht wie üblich im Knetter sondern durch Mischen einer Lösung von hydroxylgruppenhaltigem Kautschuk und oxidischem oder silikatischen Füllstoff in organischem Lösungsmittel erfolgte und anschließend das Lösungsmittel mit Wasserdampf entfernt wurde, da dann der Füllstoff vollständig mit dem Kautschuk ausgefällt wird und nicht, wie beim Einsatz von unmodifiziertem Kautschuk, im Abwasser verbleibt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen enthaltend einen oder mehrere hydroxylgruppenhaltige, in Lösung polymerisierte Kautschuke aufgebaut aus Diolefinen und vinylaromatischen Monomeren, enthaltend im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% gebundene sekundäre Hydroxylgruppen, dadurch gekennzeichnet, dass sich die sekundären Hydroxylgruppen nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt befinden. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung besagter Kautschukmischungen zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, insbesondere kieselsäuregefüllten Reifenaufläufen mit besonders hoher Abriebbeständigkeit, besonders hoher Nassrutschfestigkeit und geringem Rollwiderstand.

Die in Lösung polymerisierten Vinylaromat/Diolefin-Kautschuke besitzen vorteilhaft mittlere Molgewichte (Zahlenmittel) von 50.000 bis 2.000.000 und Glasübergangstemperaturen von -50° bis +20°C.

Bevorzugte Gehalte an Vinylaromat liegen zwischen 0.01 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 bis 40 Gew.-%.

Geeignete vinylaromatische Monomere sind Styrol, o-, m- und p- Methylstyrol, p-tert.-Butylstyrol, α -Methylstyrol, Vinylnaphthalin, Divinylbenzol, Trivinylbenzol und Divinylnaphthalin. Besonders bevorzugt wird Styrol.

- 5 Geeignete Diolefine sind sämtliche dem Fachmann bekannte Diolefine insbesondere sind 1,3-Butadien, Isopren, 1,3-Pentadien, 2,3-Dimethylbutadien, 1-Phenyl-1,3-butadien und 1,3-Hexadien. Besonders bevorzugt werden 1,3-Butadien und Isopren.

- 10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschuke für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen erfolgt bevorzugt durch anionische Lösungspolymerisation, d.h. mittels eines Katalysators auf Alkalimetallbasis, z.B. n-Butyllithium, in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel. Zusätzlich können die bekannten randomizer und Kontrollagentien für die Mikrostruktur des Polymers verwendet werden. Derartige anionische Lösungspolymerisationen sind bekannt und z.B. in I. Franta Elastomers and Rubber Compounding Materials; Elsevier 1989, Seite 73-74, 92-94 und in
15 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, Band E 20, Seiten 114 bis 134 beschrieben. Die Hydroxylgruppen werden in einer nachgeschalteten Reaktion am fertigen Polymer eingeführt. Eine bevorzugte Methode zur Einführung von Hydroxylgruppen ist z.B. die Addition von
20 hydroxylgruppenhaltigen Mercaptanen.

- Beispiele für geeignete Alkalimetall-Polymerisationskatalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsiummetall und deren Kohlenwasserstoffverbindungen sowie Komplexverbindungen mit polaren organischen Verbindungen.
25

- Besonders bevorzugt werden Lithium- und Natrium-Kohlenwasserstoffverbindungen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ethyllithium, n-Propyllithium, i-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, tert.-Octyllithium, n-Decyllithium, Phenyllithium, 2-Naphthyllithium, 2-Butylphenyllithium, Cyclohexyllithium, 4-Cyclopentyllithium, 1,4-Dilithiobuten-2, Natriumnaphthalin, Natriumbiphenyl.
30

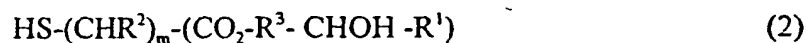
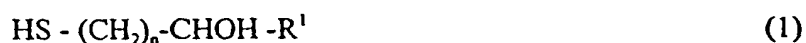
Kalium-Tetrahydrofuran-Komplex, Kalium-Diethoxyethan-Komplex, Natrium-Tetramethylethyldiamin-Komplex. Die Katalysatoren können alleine und im Gemisch eingesetzt werden.

- 5 Bevorzugte Katalysatormengen liegen zwischen 0,2 und 15 mMol / 100 g Polymer.

- Die anionische Lösungspolymerisation wird in einem Kohlenwasserstoff oder in einem anderen Lösungsmittel, welches den Katalysator nicht nachteilig beeinflusst, durchgeführt, beispielsweise Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, oder 1.4-Dioxan.
- 10 Als Lösungsmittel geeignete Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Lösungsmittel sind Propan, Butan, Pentan, Hexan, Cylohexan, Propen, Buten, 1-Penten, 2-Penten, 1-Hexene, 2-Hexen, Benzol, Toluol, Xylol. Die Lösungsmittel können alleine oder als Gemisch eingesetzt werden.

15

- Die Einführung der Hydroxylgruppen erfolgt bevorzugt durch die Anlagerung von Hydroxylmercaptanen der allgemeinen Formel (1), hydroxylgruppenhaltigen Mercaptocarbonsäureestern der allgemeinen Formel (2) und/oder Hydroxylmercaptanen (3). Die Reaktion wird bevorzugt in Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalstartern durchgeführt.
- 20



25



worin

- R^1 für eine C_1 - C_3 -Alkylgruppe steht, die gegebenenfalls weitere Hydroxylgruppen tragen kann
- 5 R^2 für Wasserstoff, eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe oder eine Gruppe $-CO_2-R^3-CHOH-R^1$ und
- 10 R^3 für eine lineare, verzweigte oder cyclische C_2 - C_{36} -Alkylgruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 6 weiteren Hydroxylgruppen substituiert sein kann oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,
- OH für eine sekundäre Hydroxylgruppe steht,
- 15 n, m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 7 steht,
- q eine ganze Zahl im Bereich von 3 bis 4 bedeutet.
- 20 Bevorzugte Hydroxylmercaptane sind 1-Mercapto-2-propanol, 1-Mercapto-2-butanol, 1-Mercapto-3-butanol, 1-Mercapto-2-pentanol, 1-Mercapto-2-hydroxi-cyclohexan und 1-Mercaptopropandiol. Besonders bevorzugt werden 1-Mercapto-2-propanol, 1-Mercapto-2-butanol, 1-Mercapto-2-hydroxi-cyclohexan und 1-Mercaptopropandiol (Thioglycerin).
- 25 Bevorzugte hydroxylgruppenhaltige Mercaptocarbonsäureester sind Monoester der Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure, Mercaptobuttersäure und Mercaptobernsteinsäure mit 1.2-Propylenglykol, 1.2- und 1.3-Butylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Glycerin, Sorbit. Besonders bevorzugt werden die entsprechenden Ester der 3-Mercaptopropionsäure.

Ganz besonders bevorzugt werden Hydroxylmercaptane und hydroxylgruppenhaltige Mercaptocarbonsäureester, die neben der speziellen sekundären Hydroxylgruppe eine weitere Hydroxylgruppe in 2- oder 3-Stellung tragen, wie z.B. Thioglycerin.

- 5 Geeignete Radikalstarter zur Anlagerung der Hydroxylmercaptane an die Lösungskautschuke sind z.B. Azoinitiatoren, wie Azobisisobuttersäurenitril, Azobiscyclohexannitril und Peroxide, wie Dilauroylperoxid, Benzpinakole und Benzpinakolsilyl-
ether oder Photoinitiatoren in Gegenwart von sichtbarem oder UV-Licht. Besonders
bevorzugt werden Diacylperoxide, insbesondere Di-(3,3,5-trimethylhexanoyl)per-
10 oxid, Didecanoylperoxid und Dilauroylperoxid.

Bevorzugte Mengen an Radikalstartern liegen im Bereich von 0,5 bis 20 Gew.-% bezogen auf Hydroxylmercaptan.

- 15 Die Mooney-Viskosität ML 1+4 der Copolymere liegt im Bereich von 10 bis 200, vorzugsweise 30 bis 150, gemessen bei 100°C.

Der Gehalt an einpolymerisierten 1.2-Butadien-Einheiten („Vinylgehalt“) liegt im Bereich von 5 und 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%.

20

Der Gehalt an einpolymerisiertem Vinylaromat liegt im Bereich von 0,01 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%.

- 25 Der Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen liegt im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-%. bezogen auf Kautschuk.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit eine zielgerichtete Einführung von Hydroxylgruppen abhängig von der gewünschten Entfernung zum Seitenkettenende.

Der Gehalt an Hydroxylgruppen kann nach bekannten Methoden ermittelt werden, also z.B. durch Spektroskopie, Titrimetrie, Elementaranalyse oder durch die Bestimmung der sogenannten Hydroxylzahl (OH-Zahl), also durch Umsatz mit Reagentien, die in Berührung mit OH-Gruppen titrierbare Säuren abspalten. Siehe
5 hierzu DIN 53 240.

Natürlich können die Kautschuke neben den bestimmten sekundären Hydroxylgruppen, die nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt sind, noch weitere funktionelle Gruppen enthalten, wie z.B.
10 Carbonsäure und Carbonsäureestergruppen.

Die in Lösung polymerisierten hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke können alleine, im Verschnitt mit aromatischen oder aliphatischen Ölen oder im Gemisch mit anderen Kautschuken verwendet werden. Für die Herstellung von Kautschukvulkanisaten
15 eignen sich als zusätzliche Kautschuke neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Gentner Verlag, Stuttgart 1980 und I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989 beschrieben. Sie umfassen u.a.

20

- | | | |
|---------|---|--|
| BR | - | Polybutadien |
| ABR | - | Butadien/Acrylsäure-C ₁ -C ₄ -alkylester-Copolymere |
| CR | | Polychloropren |
| IR | - | Polyisopren |
| 25 SBR | - | Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60.
vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% |
| IIR | - | Isobutylen/Isopren-Copolymerisate |
| NBR | - | Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60.
vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-% |
| 30 HNBR | - | teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk |
| EPDM | - | Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate |

sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR-Kautschuke mit einer Glasstemperatur oberhalb von -50°C , die gegebenenfalls mit Silylethern oder
5 anderen funktionellen Gruppen, modifiziert sein können, wie z.B. in der EP-A-447 066 beschrieben, Polybutadienkautschuk mit hohem 1.4-cis-Gehalt ($>90\%$), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wird, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von 0 bis 75 % sowie deren
10 Mischungen von Interesse.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten 5 bis 500 Gew.-Teile eines aktiven oder inaktiven Füllstoffs, wie z.B.

- hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von
15 Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m^2/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-oxiden vorliegen,

20 - synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m^2/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm,

25 - natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäure.

- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglasskugeln.

30 - Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid.

- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat,
- Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid,
- 5 - Ruße. Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m²/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße.
- Kautschukgele, insbesondere solche auf Basis Polybutadien, Butadien/Styrol-
10 Copolymere, Butadien/Acrylnitril-Copolymere und Polychloropren.

Besonders bevorzugt werden hochdisperse Kieselsäuren und Ruße. Die oxidischen und silikatischen Füllstoffe können mit den bekannten Füllstoffaktivatoren, insbesondere schwefelhaltigen Silylethern und/oder bekannten Hydrophobierungsmitteln
15 aktiviert un/oder hydrophobiert sein.

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Kautschukmischungen als Füllstoffe ein Gemisch aus hellen Füllstoffen, wie hochdispersen Kieselsäuren, und
20 Rußen, wobei das Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Rußen bei 0,05 bis 20, bevorzugt 0,1 bis 10 liegt.

Die Füllstoffe werden bevorzugt als Feststoffe oder als Aufschlämmung in Wasser oder einem Lösungsmittel zur Lösung des/der hydroxylgruppenhaltigen, in Lösung
25 polymerisierten Kautschuke hinzugegeben. Die Kautschuklösung kann vorher hergestellt werden, bevorzugt wird aber die aus der Polymerisation stammende Lösung direkt eingesetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel thermisch oder bevorzugt mit Hilfe von Dampf entfernt. Die Bedingungen dieses Stripp-Prozesses lassen sich leicht durch Vorversuche ermitteln.

Weiterhin bevorzugt werden die Füllstoffe zum festen hydroxylgruppenhaltigen Kautschuk oder einem Gemisch aus Kautschuken hinzugegeben und auf bekannte Weise, z.B. mit einem Knetter, eingemischt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten gegebenenfalls weiterhin Vernetzer. Als Vernetzer können Schwefel oder Peroxide eingesetzt werden, wobei Schwefel besonders bevorzugt wird. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsprodukte enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivato-
- 10 ren wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Trimethylolpropan etc. die der Gummi-industrie bekannt sind.
- 15 In den bevorzugten Kautschukmischungen mit hochaktiven gefällten Kieselsäuren ist die Verwendung von zusätzlichen Füllstoffaktivatoren besonders vorteilhaft. Bevorzugte Füllstoffaktivatoren sind schwefelhaltige Silylether, insbesondere Bis-(tri-alkoxisilyl-alkyl)-polysulfide, wie in DE 2 141 159 und DE-AS 2 255 577 beschrieben, oligomere und/oder polymere schwefelhaltige Silylether der DE-OS
- 20 4 435 311 und EP-A 670 347, Mercapatoalkyltrialkoxisilane, insbesondere Mercaptopropyltriethoxysilan und Thiocyanatoalkylsilylether, wie z.B. in DE-OS 19 544 469 beschrieben.

- Die Kautschukhilfsmittel (siehe auch J. Franta in *Elastomers and Rubber Compoundierung Materials*, Elsevier, 1989) werden in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk.
- 25

- Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich hervorragend zur Herstellung von Formkörpern aller Art.
- 30

Nichtlimitierende Beispiele dieser Formkörper sind O-Ringe, Profile, Dichtungen, Membranen, Reifen, Reifenlaufflächen, Dämpfelemente und Schläuche.

Besonders bevorzugt werden Reifen und Reifenlaufflächen.

Beispiel 1

Eine Lösung von 500 g Lösungs-SBR-Kautschuk Buna® VSL 5025-0 (Bayer AG, Gehalt an gebundenem Styrol 25 Gew.-%, Gehalt an 1,2-gebundenem Butadien 50 Gew.-%) in 4 l Cyclohexan wird bei 70°C mit 25 g 1-Mercapto-2-propanol und 2 g Azobiscyclohexannitril versetzt. Anschließend rührte man 16 Stunden bei 80°C nach. Dann setzte man 2,5 g Antioxidant Vulkanox® BKF (Bayer AG) hinzu und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf ab. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man einen farblosen Kautschuk mit der Glasstemperatur (DSC) -6°C und OH-Gehalt 0,9 Gew.-%.

Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei folgende Mengen zum Einsatz kamen:

500 g Buna® VSL 5025-0 (BayerAG)
4 l Cyclohexan
12,5 g 1-Mercapto-2-propanol
1 g Dilauroylperoxid (als Ersatz für Azobiscyclohexannitril) (Interox LP, Peroxid Chemie, D)

Reaktionstemperatur: 3 Stunden bei 80°C. Anschließend wurden 2,5 g Alterungsschutzmittel Vulkanox® 4020 (Bayer AG) zugegeben. Man erhielt einen farblosen Kautschuk mit einer Glasstemperatur von -13°C und einem OH-Gehalt von 0,45 Gew.-%.

Vergleichsbeispiele

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei folgende Mengen zum Einsatz kamen:

Vergleichs- beispiel	Lösungs- SBR B. VSL 5025-0	Hydroxyl- mercaptan	Radikalstarter und Reaktionsdauer	Glas- tempera- tur	OH-Gehalt im End- produkt
1	500 g	1,6 g 1-Mercapto-2- ethanol	0,2 g Azobiscyclohexan- nitril 16 Stunden / 80°C	-18°C	0,07 Gew.-%
2 (gemäß EP 464.478)	500 g	73,5 g 1-Mercapto-2- hydroxy- dodecan	1 g Dilauroylperoxid 3 Stunden / 80°C	-27°C	1,0 Gew.-%

5

Beispiel 3

Die folgenden Kautschukmischungen wurden (bis auf Schwefel und Beschleuniger) bei 140°-150°C in einem 1,5 l Knetter hergestellt. Mischdauer im Knetter: 5 Minuten.

10 Schwefel und Beschleuniger wurden anschließend bei ca. 50°-70°C auf einer Walze zugemischt.

Bestandteile	Vergleichs- beispiel 3.A	Vergleichs- beispiel 3.B	Vergleichs- beispiel 3.C	erfindungsgem. Beispiel 3.1
Lösungs-SBR- Kautschuk Buna® VSL 5025-0 (Bayer AG)	70	0	0	0
Kautschuk gem. Bsp. 1	0	0	0	70
Kautschuk gemäß Vergleichsbeispiel 1 (EP 806 452)	0	0	70	0
Kautschuk gemäß Vergleichsbeispiel 2 (EP 464 478)	0	70	0	0
BR-Kautschuk Buna® CB 25 (Bayer AG)	30	30	30	30
Kieselsäure Vulkasil® S (Bayer AG)	70	70	70	70
aromat. Mineralöl Enerthene 1849-1 (BP)	37,5	37,5	37,5	37,5
Silan Si 69 (Degussa)	6	6	6	6
Ruß N 121 (Degussa)	10	10	10	10
Zinkoxid RS® (Bayer)	2,5	2,5	2,5	2,5
Stearinsäure	1	1	1	1
Vulkanox® 4020 (Bayer)	1	1	1	1
Schwefel (Kali Chemie, D)	1,5	1,5	1,5	1,5
Vulkacit® CZ	1,8	1,8	1,8	1,8
Vulkacit® D	2	2	2	2

Die Kautschukmischungen wurden anschließend 20 Minuten bei 170°C vulkanisiert.

Die Vulkanisate hatten folgende Eigenschaften:

Vulkanisat- Eigenschaft	Vergleichs- beispiel 3.A	Vergleichs- beispiel 3.B	Vergleichs- beispiel 3.C	erfindungsgem. Beispiel 3.1
Zugfestigkeit (Mpa) ⁽¹⁾	14,6	16,3	14,6	12,6
Bruchdehnung (%) ⁽¹⁾	390	380	380	275
Spannungswert bei 100 % Dehnung (Mpa) ⁽¹⁾	3	3	2,9	3,7
Shore A-Härte (23°C) ⁽²⁾	73	69	72	73
Shore A-Härte (70°C) ⁽²⁾	69	65	69	69
Rückprallelastizität bei 23°C (%) ⁽³⁾	28	28	28	22
Rückprallelastizität bei 70°C (%) ⁽³⁾	47	49	49	49
Differenz zwischen den Rückprallelastizitäten bei 23° und 70°C	19	21	21	27
Abrieb DIN 53.516 (ccm)	104	83	98	75

(1) bestimmt mittels Zugversuch nach DIN 52 504 mit Normstab 2

(2) bestimmt nach DIN 53 505

(3) bestimmt nach DIN 53 512

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Kautschuks mit speziellem Gehalt und Anordnung der Hydroxylgruppen gegenüber dem unmodifizierten Kautschuk (Vergleich 3.A), den Kautschuken mit dem gleichen Hydroxylgruppengehalt (1 Gew.-%, Vergleich 3.B) und mit zu geringem Hydroxylgruppengehalt (0,07 Gew.-%, Vergleich 3.C) verbessert wurden; es wurde eine deutlich niedrigere Rückprallelastizität bei Raumtemperatur gemessen, die erfahrungsgemäß mit einer deutlichen Verbesserung der Nassrutschfestigkeit einhergeht. Die Differenz zwischen den Rückprallelastizitäten bei Raumtemperatur und 70°C ist bei den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen erheblich größer, so dass auch die Relation von Nassrutschfestigkeit und Rollwiderstand im Reifen deutlich günstiger ist.

Beispiel 4

Eine Lösung von 500 g Lösungskautschuk Buna VSL 5025-0 (Bayer AG) in 4 l Cyclohexan wurde bei 80°C mit 4,15 g Thioglycerin (3-Mercapto-1.2-propandiol) und 0,5 g Dilauroylperoxid versetzt und 2 Stunden bei 80°C gerührt. Dann wurden 2,5 g Vulkanox 4020 (Antioxidant der Bayer AG) zugegeben, das Lösungsmittel mit Wasserdampf abdestilliert. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man 504,1 g Kautschuk mit der Viskosität ML 1 + 4 (100°C) 70 und einem OH-Gehalt von 0,26 Gew.-%.

Beispiel 5

Die folgenden Kautschukmischungen wurden (bis auf Schwefel und Beschleuniger) bei 140°C in einem 1,5 l Knetter hergestellt. Mischdauer im Knetter: 5 Minuten. Schwefel und Beschleuniger wurden anschließend bei ca. 50°C bis 70°C auf einer Walze zugemischt.

Bestandteile	Vergleichs-	erfindungsgem.
	beispiel	Beispiel
	5.A	5.1
Lösungs-SBR-Kautschuk Buna® VSL 5025-0 (Bayer AG)	70	0
Kautschuk gem. Bsp. 4	0	70
BR-Kautschuk Buna® CB 25 (Bayer AG)	30	30
Kieselsäure Vulkasil® S (Bayer AG)	70	70
aromat. Mineralöl	37,5	37,5
Enerthene 1849-1 (BP)		
Silan Si 69 (Degussa)	5,6	5,6
Ruß N 121 (Degussa)	10	10
Zinkoxid RS® (Bayer)	3	3
Stearinsäure	1	1
Vulkanox® HS (Bayer)	1	1
Vulkanox® 4020 (Bayer)	1	1
Schwefel	1,5	1,5
Vulkacit® CZ	1,8	1,8
Vulkacit® D	2	2

Die Kautschukmischungen wurden anschließend 20 Minuten bei 170°C vulkanisiert.

Die Vulkanisate hatten folgende Eigenschaften:

Vulkanisat-Eigenschaft	Vergleichs- beispiel 5.A	erfindungsgem. Beispiel 5.1
Zugfestigkeit (Mpa) ⁽¹⁾	15,6	19,6
Bruchdehnung (%) ⁽¹⁾	380	400
Spannungswert bei 100 % Dehnung (Mpa) ⁽¹⁾	1,8	1,4
Shore A-Härte (23°C) ⁽²⁾	72	65
Shore A-Härte (70°C) ⁽²⁾	69	65
Rückprallelastizität bei 23°C (%) ⁽³⁾	28	25
Rückprallelastizität bei 70°C (%) ⁽³⁾	46	50
Differenz zwischen den Rückprallelastizitäten bei 23° und 70°C	22	25
tan delta 0°C	0,387	0,562
tan delta 60°C	0,153	0,11

(1) bestimmt mittels Zugversuch nach DIN 52 504 mit Normstab 2

(2) bestimmt nach DIN 53 505

5 (3) bestimmt nach DIN 53 512

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass die Dämpfungseigenschaften des erfindungs-
gemäßen Kautschuks mit speziellem Gehalt und Anordnung der Hydroxylgruppen
gegenüber dem unmodifizierten Kautschuk (Vergleich 5.A) erheblich verbessert
10 wurden; es wurde eine deutlich niedrigere Rückprallelastizität bei Raumtemperatur
und ein höherer tan delta bei 0°C gemessen, die beide erfahrungsgemäß mit einer
deutlichen Verbesserung der Nassrutschfestigkeit einhergeht. Die höhere Rückprall-
elastizitäten bei 70°C und der geringere tan delta bei 60°C der erfindungsgemäßen
Kautschukmischung zeigen beide einen geringeren Rollwiderstand an gegenüber der
15 Referenzkautschukmischung ohne den erfindungsgemäßen Gehalt an Hydroxylgrup-
pen. Die Differenz zwischen den Rückprallelastizitäten bei Raumtemperatur und
70°C und zwischen den tan delta-Werten bei 0 und 60°C ist bei der erfindungsge-

mäßen Kautschukmischung erheblich größer, so dass auch die Relation von Nassrutschfestigkeit und Rollwiderstand im Reifen deutlich günstiger ist.

Patentansprüche

1. Kautschukmischungen enthaltend einen oder mehrere hydroxylgruppenhaltige, in Lösung polymerisierte Kautschuke aufgebaut aus Diolefinen und vinylaromatischen Monomeren enthaltend im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-% gebundene sekundäre Hydroxylgruppen, dadurch gekennzeichnet, dass sich die sekundären Hydroxylgruppen nicht weiter als 4 Kohlenstoffatome vom jeweiligen Seitenkettenende entfernt befinden.
2. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die hydroxylgruppenhaltigen in Lösung polymerisierten Kautschuke einen Gehalt an einpolymerisiertem Vinylaromat im Bereich von 5 bis 40 Gew.-% und einen 1,2-Vinylgehalt im Bereich von 5 bis 60 Gew.-% haben.
3. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als vinylaromatisches Monomer Styrol einsetzt.
4. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Diolefine 1,3-Butadien und/oder Isopren einsetzt.
5. Verwendung der Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern aller Art, insbesondere zur Herstellung von Reifenlauf-
flächen.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/37 C08J3/24 B60C1/00 C08L9/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08J B60C C08L C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 464 478 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 8 January 1992 (1992-01-08) cited in the application claims	1-5
A	EP 0 806 452 A (NIPPON ZEON CO) 12 November 1997 (1997-11-12) cited in the application page 3, line 23 - line 51 page 4, line 10 - line 24 page 5, line 37 - page 6, line 9 page 7, line 15 - line 24	1-5
P,A	EP 0 974 616 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 26 January 2000 (2000-01-26) the whole document	1-5

-/-



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 July 2000

Date of mailing of the international search report

07/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/02452

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
A	<p>PATENT ABSTRACTS, OF JAPAN vol. 1997, no. 08, 29 August 1997 (1997-08-29) & JP 09 111042 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE), 28 April 1997 (1997-04-28) abstract</p>	1-5

PATENT SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

P 00/02452

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0464478	A	08-01-1992	US 5070150 A BR 9102717 A CA 2026709 A DE 69112144 D DE 69112144 T JP 2901380 B JP 4236201 A KR 178988 B MX 167233 B	03-12-1991 04-02-1992 03-01-1992 21-09-1995 04-04-1996 07-06-1999 25-08-1992 15-05-1999 10-03-1993
EP 0806452	A	12-11-1997	US 6057397 A WO 9623027 A	02-05-2000 01-08-1996
EP 0974616	A	26-01-2000	DE 19832458 A JP 2000044734 A	27-01-2000 15-02-2000
JP 09111042	A	28-04-1997	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSSTANDES

IPK 7 C08K5/37 C08J3/24 B60C1/00 C08L9/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08J B60C C08L C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 464 478 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 8. Januar 1992 (1992-01-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche	1-5
A	EP 0 806 452 A (NIPPON ZEON CO) 12. November 1997 (1997-11-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 23 - Zeile 51 Seite 4, Zeile 10 - Zeile 24 Seite 5, Zeile 37 - Seite 6, Zeile 9 Seite 7, Zeile 15 - Zeile 24	1-5
P, A	EP 0 974 616 A (BAYER AKTIENGESellschaft) 26. Januar 2000 (2000-01-26) das ganze Dokument	1-5
	— / —	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juli 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/08/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Iraegui Retolaza, E

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 08, 29. August 1997 (1997-08-29) & JP 09 111042 A (YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE), 28. April 1997 (1997-04-28) Zusammenfassung</p> <hr/>	1-5

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0464478	A	08-01-1992	US	5070150 A	03-12-1991
			BR	9102717 A	04-02-1992
			CA	2026709 A	03-01-1992
			DE	69112144 D	21-09-1995
			DE	69112144 T	04-04-1996
			JP	2901380 B	07-06-1999
			JP	4236201 A	25-08-1992
			KR	178988 B	15-05-1999
			MX	167233 B	10-03-1993
EP 0806452	A	12-11-1997	US	6057397 A	02-05-2000
			WO	9623027 A	01-08-1996
EP 0974616	A	26-01-2000	DE	19832458 A	27-01-2000
			JP	2000044734 A	15-02-2000
JP 09111042	A	28-04-1997	KEINE		

